

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-282155

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
C08F 2/44
C08F283/04
C08L 51/08
C08L 79/08
G03F 7/004
G03F 7/30
H05K 3/28

(21)Application number : 10-081841

(22)Date of filing : 27.03.1998

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(72)Inventor : KAWAKAMI HIROYUKI
TSUCHIKAWA SHINJI
OTA FUMIHIKO
NISHIZAWA HIROSHI
AIZAWA TERUKI
NUMATA SHUNICHI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION OF SOLDER RESIST USING THAT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin compsn. excellent in heat resistance, adhesion property and moisture resistance (PCT resistance) and to provide a producing method of a substrate having a solder resist excellent in workability and photosensitive characteristics.

SOLUTION: This photosensitive resin compsn. contains (A) a polyimide or its precursor obtd. by the reaction of a tetracarboxylic acid dianhydride or its deriv. and a diamine compd., (B) a photopolymerizable unsatd. compd. having at least one ethylene-type unsatd. group at the molecular end, (C) a compd. having a dihydrobenzoxazine ring, and (D) a photopolymn. initiator which produces free radicals by irradiation of actinic rays. A soln. of the photosensitive resin compsn. above described is applied on a substrate, dried, exposed according to an image and developed by using an alkali aq. soln. as a developer containing 0.1 to 50 wt.% surfactant or org. solvent and 0.01 to 30 wt.% inorg. alkali compd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-282155

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
G 0 3 F 7/027	5 1 4	G 0 3 F 7/027	5 1 4
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C
283/04		283/04	
C 0 8 L 51/08		C 0 8 L 51/08	
79/08		79/08	B
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-81841

(22) 出願日 平成10年(1998)3月27日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 川上 広幸

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 土川 信次

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 太田 文彦

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びこれを用いたソルダーレジストの製造法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、密着性及び耐湿性(耐PCT性)に優れる感光性樹脂組成物並びに作業性及び感光特性に優れるソルダーレジストを有する基板の製造法を提供する。

【解決手段】 (A) テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体とジアミン化合物とを反応させて得られるポリイミド又はその前駆体、(B) 末端にエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する光重合性不飽和化合物、

(C) ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物及び

(D) 活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物並びにこの感光性樹脂組成物の溶液を基板上に塗布し、乾燥後、像的に露光し、次いで界面活性剤又は有機溶剤を0.1~50重量%及び無機アルカリ性化合物を0.01~30重量%含有するアルカリ性水溶液を現像液に用いて、現像を行うことを特徴とするソルダーレジストを有する基板の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体とジアミン化合物とを反応させて得られるポリイミド又はその前駆体、(B) 末端にエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する光重合性不飽和化合物、

(C) ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物及び

(D) 活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分のポリイミド又はその前駆体を(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して20～95重量部、(B)成分の光重合性不飽和化合物を(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して5～80重量部、(C)成分のジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物を(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して0.05～40重量部、(D)成分の光重合開始剤を(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して0.01～20重量部含有する請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 さらに、非含窒素系溶媒を含む請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 非含窒素系溶媒が、ラクトン類、脂環式ケトン類又はエーテル類である請求項3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 (C)成分のジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物が、対応するフェノール性水酸基を有する化合物、ホルムアルデヒド及び1級アミンを反応させてえられるものである請求項1、2、3又は4記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の溶液を基板上に塗布し、乾燥後、像的に露光し、次いで界面活性剤又は有機溶剤を0.1～50重量%及び無機アルカリ性化合物を0.01～30重量%含有するアルカリ性水溶液を現像液に用いて、現像を行うことを特徴とするソルダーレジストを有する基板の製造法。

【請求項7】 現像後に活性光を照射する工程と後加熱する工程を含む請求項6記載のソルダーレジストを有する基板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物及びこれを用いたソルダーレジストを有する基板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、軽量化、多機能化、高信頼化、低価格化に対応して、プリント配線板では、部品穴を使わず導体パターンの表面で部品と基板との電氣的接続を行う部品搭載方法(この方法は表面実装方式と呼ばれる)が急激に伸展している。プリント配線板の製造には、従来からはんだ付け位置の限定及び配

線の保護の目的で感光性ソルダーレジストが用いられているが、表面実装方式を用いるプリント配線板に使用される感光性ソルダーレジストには、従来以上に耐熱性、耐湿性及び密着性が要求されるところ、従来のエポキシ樹脂を主成分とする感光性ソルダーレジストでは、耐熱性、耐湿性及び密着性が不十分であり、ブレッシャー・クッカー・テスト(以下PCTと略す)を行うと、レジストにふくれや剥がれが生じてしまう問題がある。

【0003】一方、半導体分野では、耐熱性、耐湿性及び密着性に優れた感光性ポリイミド樹脂が配線保護のため使用されている。しかし、感光性ポリイミドは、像形成時にはポリイミドの前駆体のポリアミド酸の形態で用いること、また、溶媒として高沸点の含窒素系極性溶媒を用いることから、上記の優れた特性の硬化膜を得るには、通常300℃以上の高温乾燥及び硬化を必要とする。そのため、基板等の耐熱性の点から、プリント配線板には使用できないという問題があった。

【0004】そこで、ポリイミド前駆体に、特殊なモノマーや非含窒素系極性溶媒を使用することによって、低温硬化可能な感光性樹脂組成物が開発されている。しかし、この感光性樹脂組成物は、低温硬化性、耐熱性及び密着性等に優れたもの、耐湿性がまだ不十分である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、耐熱性、密着性及び耐湿性(耐PCT性)に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明に加えて、より耐湿性(耐PCT性)に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項3記載の発明は、低温硬化性、耐熱性、密着性及び耐湿性(耐PCT性)に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項4記載の発明は、請求項3記載の発明に加えて、より低温硬化性に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項5記載の発明は、請求項4記載の発明に加えて、より耐湿性(耐PCT性)に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項6記載の発明は、作業性及び感光特性に優れたソルダーレジストを有する基板の製造法を提供するものである。請求項7記載の発明は、請求項6記載の発明に加えて、耐熱性、密着性、耐湿性及び電気特性等のソルダーレジストに必要な諸特性に優れたソルダーレジストを有する基板の製造法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体とジアミン化合物とを反応させて得られるポリイミド又はその前駆体、

(B)末端にエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する光重合性不飽和化合物、(C)ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物及び(D)活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を含有してなる感光性樹

脂組成物に関する。

【0007】また、本発明は、(A)成分のポリイミド前駆体又はその誘導体を(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して20～95重量部、(B)成分の光重合性不飽和化合物を(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して5～80重量部、(C)成分のジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物を(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して0.05～40重量部、(D)成分の光重合開始剤を(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して0.01～20重量部含有する上記感光性樹脂組成物に関する。

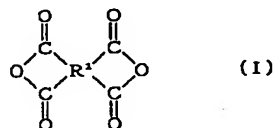
【0008】また、本発明は、これらの感光性樹脂組成物において、(A)成分が、さらに非含窒素系溶媒を含有する感光性樹脂組成物に関し、また、その非含窒素系溶媒が、ラクトン類、脂環式ケトン類又はエーテル類である感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、これらの感光性樹脂組成物において、ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物が、対応するフェノール性水酸基を有する化合物、ホルムアルデヒド及び1級アミンを反応させてなる感光性樹脂組成物に関する。

【0009】また、本発明は、これらの感光性樹脂組成物のうちのいずれかの溶液を基板上に塗布し、乾燥後、像的に露光し、次いで界面活性剤又は有機溶剤を0.1～50重量%及び無機アルカリ性化合物を0.01～30重量%含有するアルカリ性水溶液を現像液に用いて、現像を行うことを特徴とするソルダーレジストを有する基板の製造法に関する。また、本発明は、この製造法において、現像後に活性光を照射する工程と後加熱する工程を含むソルダーレジストを有する基板の製造法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感光性樹脂組成物について詳細に説明する。本発明の感光性樹脂組成物において、(A)成分であるポリイミド又はその前駆体の原料となるテトラカルボン酸二無水物は、例えば、一般式(I)

【化1】

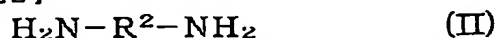


(式中、R¹は炭素原子数が2～240、好ましくは4～60、特に好ましくは4～30の4価の有機基、さら

に具体的には、テトラカルボン酸二無水物の残基を示し、好ましくはベンゼン環等の芳香族基を含む基である)で表され、その誘導体としては、炭素数1～4のアルキル基を有するモノアルキルエステル又はジアルキルエステルがある。

【0011】また、(A)成分であるポリイミド又はその前駆体の原料となるジアミン化合物としては、例えば、一般式(II)

【化2】



(式中、R²は炭素原子数が2～240、好ましくは2～60、特に好ましくは2～30の2価の有機基、さらに具体的には、ジアミン化合物の残基を示し、好ましくはベンゼン環等の芳香族基を含む基である)で表される。

【0012】前記テトラカルボン酸二無水物としては、特に制限は無く、例えば、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3', 3, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ビリジンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、m-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、p-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4'-(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[4'-(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 7, 8-フェナンスレンテトラカルボン酸、4, 4'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルメタン等の芳香族テトラカルボン酸の二無水物、下記一般式(III)

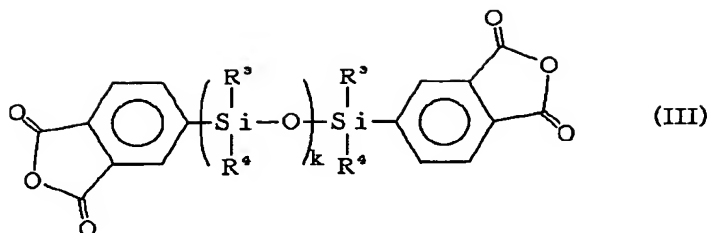
【化3】

10

20

30

40

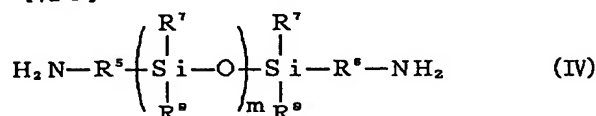


(式中、 R' 及び R'' は一価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、 k は1以上の整数である)で表わされる芳香族テトラカルボン酸二無水物、シクロブテンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸の二無水物などが挙げられ、これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0013】前記ジアミン化合物としては、特に制限はなく、例えば、2, 2-ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス-[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)]ビフェニル、ビス[1-(4-アミノフェノキシ)]ビフェニル、ビス[1-(3-アミノフェノキシ)]ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ベンゾフェノン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)]ベンゾフェノン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ベンズアニリド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)]ベンズアニリド、9, 9-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルメタン、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルスルフィド、 p -フェニレンジアミン、 m -フェニレンジアミン、 p -キシリレンジアミン、 m -キシリレンジアミン、 o -トリジン、 o -トリジンスルホン、4, 4'-メチレンビス-(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス-

(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ベンジジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、3, 5-ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、下記一般式(Iv)

【化4】



(式中、 R' 及び R'' は炭素原子数1~30の二価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、 R' 及び R'' は一価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、 m は1以上の整数である)で表わされるジアミノポリシロキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、サンテクノケミカル(株)製ジェファーマイン D-230、D-400、D-2000、D-4000、ED-600、ED-900、ED-2001、EDR-148等のポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0014】本発明におけるポリイミド前駆体は、前記テトラカルボン酸二無水物と前記ジアミン化合物を有機溶媒中で反応させることにより得られるが、それらの使用割合は、テトラカルボン酸二無水物/ジアミン化合物が1.1/1.0~1.0/1.1(モル比)の範囲とすることが好ましい。この範囲を超えると、ポリイミド前駆体の分子量が成長しないため、耐熱性等が低下する傾向がある。

【0015】本発明のポリイミド前駆体を生成する反応

に使用する溶媒としては、非含窒素系極性溶媒が好ましく、その具体例としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘプタラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 ε -カプロラクトン等のラクトン類、ジオキサソ、1,2-ジメトキシメタン、ジエチレングリコールジメチル（又はジエチル、ジプロピル、ジブチル）エーテル、トリエチレングリコールジメチル（又はジエチル、ジプロピル、ジブチル）エーテル、テトラエチレングリコール（又はジエチル、ジプロピル、ジブチル）エーテル等のエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、ブタノール、オクチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジメチル（又はモノメチル）エーテル、トリエチレングリコールジメチル（又はモノメチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はモノメチル）エーテル等のアルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエステル類、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサンの炭化水素類、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等を用いることができるが、高揮発性であって低温硬化性を付与できる γ -ブチロラクトンが最も好ましい。

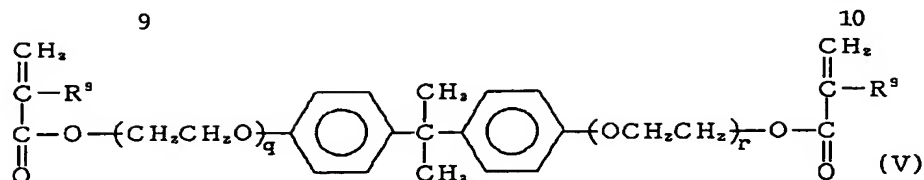
【0016】非含窒素系極性溶媒の使用量は、生成するポリイミド前駆体の1~10倍（重量比）とすることが好ましい。1倍未満では、合成時の粘度が高すぎて、攪拌不能により合成が困難となる傾向があり、10倍を超えると、反応速度が低下する傾向がある。

【0017】テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の反応は、80℃以下で行うことが好ましく、0~50℃で行うことが特に好ましい。これによりポリアミド酸が生成する。また、このポリアミド酸は一部イミド化していてもよく、これらを総称してポリイミド樹脂前駆体という。従って、反応温度は250℃まで昇温してもよい。ポリイミド前駆体は液晶配向膜用組成物の溶剤に可溶性であることが好ましい。この前駆体は、基板上に液晶配向膜形成性樹脂の層を形成するとき、すなわち、液晶配向膜用組成物を塗布し、加熱乾燥するとき、完全にイミド化されポリイミド樹脂とされることが好ましい。また、前記ポリイミド樹脂前駆体は液晶配向膜用組成物の溶剤に可溶であるならば、予め、イミド化しておくことができる。イミド化には、前記の反応を120~250℃で行う熱イミド化、脱水剤の存在下に反応させる化学イミド化がある。脱水剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等が

好ましく、テトラカルボン酸二無水物1モルに対して1~8モル使用することが好ましい。また、このとき、脱水触媒としてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等を必要に応じて使用することができる。脱水触媒はテトラカルボン酸二無水物1モルに対して1~8モル使用することが好ましい。

【0018】(B)成分であるエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する光重合性不飽和化合物としては特に制限は無く、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、ベンチニルアクリレート、ベンチニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（エチレン基の和が2~14のもの）、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（プロピレン基の和が2~14のもの）、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、スチレン、ジビニルベンゼン、4-ビニルトルエン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1,3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1,2-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、トリス（ β -ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリアクリレート、下記一般式（V）

【化5】



(式中、R⁹は水素又はメチル基を示し、q及びrは1以上の整数である)で表わされる化合物、グリシジル基含有化合物にα、β-不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート等、多価カルボン酸、例えば、無水フタル酸等と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物資、例えば、β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等とのエステル化合物、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルとの反応物やトリメチルヘキサジイソシアネートとシクロヘキサジメタノールと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルとの反応物等のウレタン(メタ)アクリレート、ジアミンとイソシアネート化合物とエチレン性不飽和二重結合を有するモノイソシアネート化合物との反応物等の、尿素結合含有化合物等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0019】ポリイミド前駆体とエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する光重合性不飽和化合物の使用量は、(A)成分であるポリイミド前駆体及び(B)成分であるエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する光重合性不飽和化合物の総量を100重量部として、ポリイミド前駆体95~20重量部及びエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する光重合性不飽和化合物5~80重量部が好ましい。ポリイミド前駆体が多すぎると光感度が劣る傾向があり、ポリイミド前駆体が少なすぎると硬化膜の耐熱性や機械特性が劣る傾向がある。

【0020】本発明の(C)成分であるジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物の合成は、フェノール性水酸基を有する化合物と1級アミンとの混合物を70℃以上に加熱したホルムアルデヒド中に添加して、70~110℃、好ましくは、90~100℃で20~120分反応させ、その後120℃以下の温度で減圧乾燥することにより合成することができる。フェノール性水酸基を有する化合物のフェノール性水酸基のすべてが第1級アミンとホルムアルデヒドと反応し、ジヒドロベンゾオキサジン環を形成するようにしたものが好ましい。

【0021】フェノール性水酸基を有する化合物としては、特に制限は無く、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールE、ビスフェノール等のビスフェノール化合物、トリスフェノール化合物、テトラフェノール化合物、フェノール樹脂等を挙げることができる。このフェノール樹脂としてはフェノール若しくはキシレノール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール等の

アルキルフェノールなどの1価のフェノール化合物、レゾルシノール、ビスフェノールA等の多価フェノール化合物などのフェノール化合物とホルムアルデヒドを反応させて得られるノボラック樹脂若しくはレゾール樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、メラミンフェノール樹脂、ポリブタジエン変性フェノール樹脂等がある。1級アミンとしては、特に制限は無く、メチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、置換アニリン等を挙げることができる。ホルムアルデヒドは、ホルマリン、ポリバラホルムアルデヒドの形態で使用しても良い。

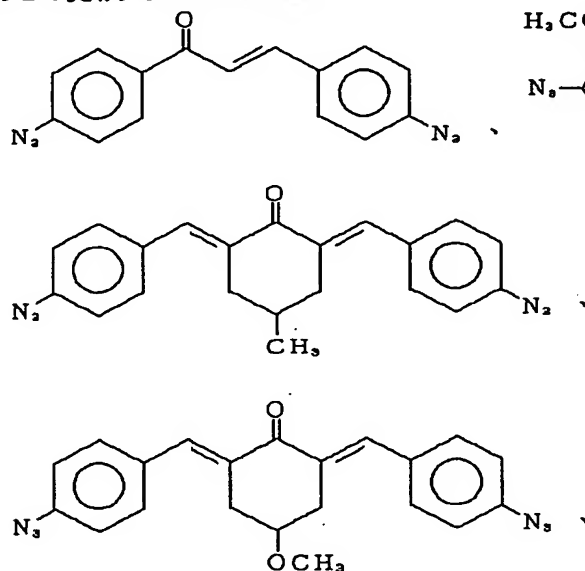
【0022】ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物の使用量は、(A)成分であるポリイミド前駆体の固形分及び(B)成分であるエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する光重合性不飽和化合物の総量を100重量部として、0.1~40重量部である。この使用量が0.1重量部未満だと耐湿性が劣る傾向があり、40重量部を超えると、感光性樹脂組成物の保存安定性が劣る傾向がある。また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、光重合開始剤を含有することができる。

【0023】(D)成分である光重合開始剤としては、特に制限はなく、例えば、ミヒラーズケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ベンジルジフェニルジスルフィド、フェナンスレンキノン、2-イソプロピルチオキサントン、リボフラビントラブチレート、2,6-ビス(p-ジエチルアミノベンザル)-4-メチル-4-アザシクロヘキサノン、N-エチル-N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-フェニルジエタノールアミン、2-(o-エトキシカルボニル)オキシイミノ-1,3-ジフェニルプロパンジオン、1-フェニル-2-(o-エトキシカルボニル)オキシイミノプロパン-1-オン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス-[2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル]チタニウム、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアザドビフェニル、3,5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)

11

-1-メチル-4-アザシクロヘキサノン、4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン、4,6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-3-テノニルクマリン、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、4-ジエチルアミノ安息香酸エチル、1,3-ジフェニルプロパントリオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、N-(4-シアノフェニル)グリシン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン等が挙げられる。これらは単独又は2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

*



【化7】

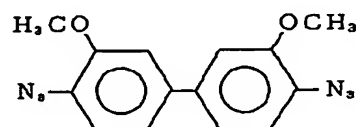
12

*【0024】光重合開始剤の使用量は、ポリイミド前駆体の樹脂分に対して、0.01~30重量%とすることが好ましく、0.05~10重量%とすることがより好ましい。この使用量が、0.01重量%未満では、光感度が劣る傾向があり、30重量%を超えると、フィルムの機械特性等が劣る傾向がある。

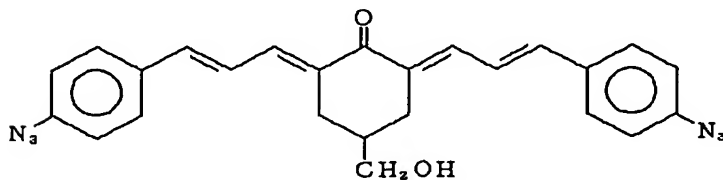
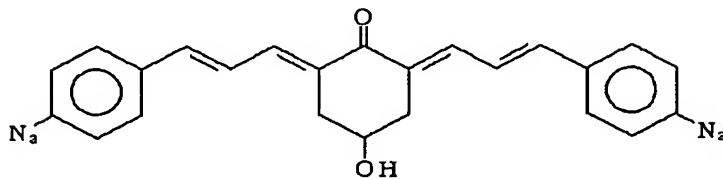
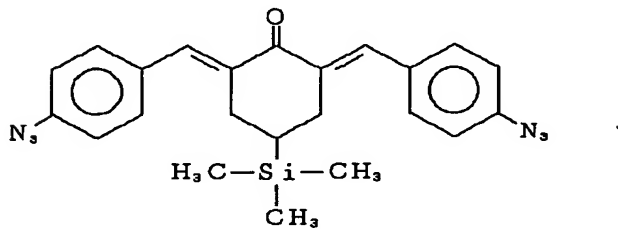
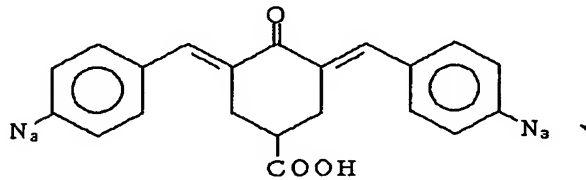
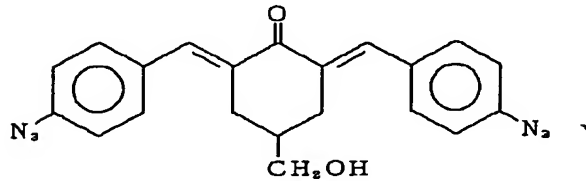
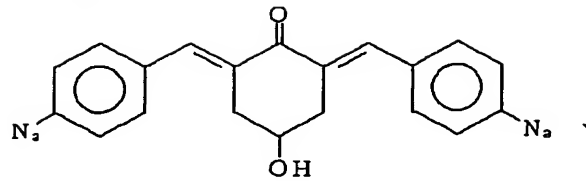
【0025】また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、アジド化合物を含有することができる。

【0026】アジド化合物として、例えば、

【化6】



13



等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することもできる。

【0027】アジド化合物の使用量は、ポリイミド前駆体の樹脂分に対して、0.01～30重量%とすることが好ましい。この使用量が、0.01重量%未満では、光感度が劣る傾向があり、30重量%を超えると、フィルムの機械特性等が劣る傾向がある。

【0028】また、本発明の感光性樹脂組成物には、保存時の安定性を高めるために、ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤を含有することもできる。ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤としては、例えば、

40 ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、ジフェニル-p-ベンゾキノン、ピロガロール、フェノチアジン、カテコール、レゾルシノール、オルトジニトロベンゼン、パラジニトロベンゼン、メタジニトロベンゼン、フェナントラキノン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、クベロン、フェノチアジン、2,5-トルキノン、タンニン酸、パラベンジルアミノフェノール、ニトロソアミン類等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤の使用量は、ポリイミド

前駆体の樹脂分に対して、0.01~30重量%とすることが好ましい。この使用量が、0.01重量%未満では、保存安定性が劣る傾向があり、30重量%を超えると、光感度及びフィルムの機械特性等が劣る傾向がある。

【0029】本発明の感光性樹脂組成物は、その硬化性を向上させるために、ブロックポリイソシアネート化合物又はビスマレイミド化合物を添加することもできる。

【0030】ブロックポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルスルホンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、3-イソシアネートエチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、3-イソシアネートエチル-3, 5, 5-トリエチルシクロヘキシルイソシアネート、ジフェニルプロパンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、3, 3'-ジイソシアネートジプロピルエーテル、トリフェニルメタントリイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート等のポリイソシアネートをフェノール、キシレノール等のフェノール類、オキシム類、イミド類、メルカプタン類、アルコール類、ε-カプロラクタム、エチレンイミン、α-ピロリドン、マロン酸ジエチル、亜硫酸水素ナトリウム、ホウ酸などでブロック化したものなどが挙げられる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。市販品としては、例えば、住友バイエルウレタン(株)製デスモジュール BL3175、APステابل、AP-12ステابل、CTステابل、BL1100、BL1190、BL1265、AP-2170ステابل、BL4165、TPLS-2759、デスモカップ 11、12、クレラン UT、UI、U12、TPKL5-2668、TPLS-2727、デスモザーム 2170、2265、日立化成工業(株)製 WD 2502等を使用することができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0031】ブロックポリイソシアネート化合物の添加方法としては、添加するブロックポリイソシアネート化合物を予め感光性樹脂組成物に含まれる溶媒と同一の溶媒に溶解してから添加することができ、直接感光性樹脂組成物に添加することもできる。ブロックポリイソシアネート化合物は、(A)成分及び(B)成分の合計量100重量部に対して、0.1~50重量部とすることが好ましく、0.5~40重量部とすることが特に好ましい。ブロックポリイソシアネート化合物が少なすぎると、硬化性の向上が不十分になり、多すぎると組成物の粘度安定性が劣る傾向がある。

【0032】ビスマレイミド化合物としては、例えば、4, 4'- (又は3, 4'-, -3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'- (又は3, 4'-, -3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルメタン、4, 4'- (又は3, 4'-, -3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'- (又は3, 4'-, -3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルスルフィド、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-トリジン、o-トリジンスルホン、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、ビス〔4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4-アミノフェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス〔4-(3'-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、2, 2-ビス〔4-アミノフェニル〕プロパン、3, 5-ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミンのビスマレイミド化合物を使用することができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0033】ビスマレイミド化合物の添加方法としては、添加するビスマレイミド化合物を予め感光性樹脂組成物に含まれる溶媒と同一の溶媒に溶解してから添加することができ、直接感光性樹脂組成物に添加することもできる。ビスマレイミド化合物は、(A)成分及び(B)成分の合計量100重量部に対して、0.1~50重量部とすることが好ましく、0.5~40重量部とすることが特に好ましい。ビスマレイミド化合物が少なすぎると、硬化性の向上が不十分になりやすく、多すぎると組成物の粘度安定性が劣る傾向がある。

【0034】ビスマレイミド化合物を添加する際は、その硬化性を向上させるために重合開始剤として有機過酸化物を添加することもできる。有機過酸化物としては、例えば、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルイシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシ

(2-エチルヘキサノエート)、ジ-*tert*-ブチルハイドロパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキサイド等を用いることができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。有機酸化物は、ビスマレイミド化合物100重量部に対して、0.001~10重量部とすることが好ましい。有機酸化物が少なすぎると、硬化性の向上が不十分になりやすく、多すぎると組成物の粘度安定性が劣る傾向がある。

【0035】本発明の感光性樹脂組成物は、塗布法、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法によってシリコンウェハー、金属基板、セラミック基板、銅張積層板等の基板上に塗布され、溶剤の大部分を加熱乾燥することによって粘着性のない塗膜とすることができる。この塗膜上に、所望のパターンが描かれたマスクを通して活性光線又は化学線を照射後、未照射部を適当な現像液で溶解除去することによって、ソルダーレジストを製造することができる。

【0036】本発明の感光性樹脂組成物に照射する活性光線又は化学線としては、例えば、超高圧水銀灯を用いるコンタクト/プロキシミティ露光機、ミラープロジェクション露光機、i-線ステッパ、g-線ステッパ、その他の紫外線、可視光線、X線、電子線等を使用することができる。

【0037】現像液に用いられる界面活性剤又は有機溶剤は、水と良く混合して均一な現像液となるものでも良く、また、水とほとんど混合せず不均一な現像液となるものでも良い。このような界面活性剤又は有機溶剤としては、例えば、ブチルカルビトール、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、ヘプタン酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレン-p-クミルフェニルエーテル等を用いることができ、特にポリオキシエチレン-p-クミルフェニルエーテルが好ましい。界面活性剤又は有機溶剤は、現像液中に0.1~50重量%含有されることが好ましい。

【0038】また、現像液に用いるアルカリ成分としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム等が、0.01~30重量%の範囲で用いることができる。

【0039】また、現像に用いる際の現像液の温度は、感光層の現像性によって調節される。また、この現像液中には、他の界面活性剤、消泡剤等を混入させても良い。

【0040】現像後は、必要に応じて、水又は貧溶媒でリンスを行ない、室温以上で100℃前後以下の温度で乾燥し、パターンを安定なものとすることが好ましい。更に、現像後、耐湿熱性、はんだ耐熱性、耐薬品性等を向上させる目的で、高圧水銀灯による紫外線照射や、加

熱を行なうこともできる。紫外線照射時の紫外線照射量は、0.2~10J/cm²とすることが好ましく、照射の際の温度は、60~150℃とすることが好ましい。加熱温度は、150~250℃とすることが好ましく、加熱時間は、15~120分とすることが好ましい。これら紫外線照射と加熱は、どちらが先でも良いが、紫外線照射を先に、加熱をその後に行うことがより好ましい。

【0041】また、このレリーフパターンを、加熱することによってパターン化された高耐熱性ポリイミドを形成することができる。この時の加熱温度は、80~450℃とすることが好ましく、80℃~250℃とすることがより好ましい。この加熱温度が、80℃未満及び450℃を超えると、ポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。また、この時の加熱時間は、0.05~10時間とすることが好ましい。この加熱時間が、0.05時間未満及び10時間を超えると、ポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。このようにして本発明の感光性樹脂組成物は、各種保護膜、絶縁膜等に使用することができる。

【0042】

【作用】本発明における感光性樹脂組成物には、ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物が含有されるので、また、従って、その光硬化物にもジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物が含まれる。その化合物は加熱されると、ジヒドロベンゾオキサジン環が解裂し、水酸基とアミノ基が生成して、ヒンダードフェノール化合物になり、酸化防止剤として機能する。これにより、上記の光硬化物が金属銅（例えば、回路板の配線部等の銅）に接触する場合、加熱等により溶け出す銅イオンの酸化が防止され、光硬化物と銅の界面での酸化銅の生成が抑制され、密着性が保たれる。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

合成例1（ポリイミド前駆体溶液の合成）

攪拌機、温度計、窒素導入管及び冷却水を備えた100mlフラスコに、(B)成分としての2,2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン8.211g(0.02モル)及びγ-ブチロラクトン44.739gを仕込んだ後、4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物6.702g(0.0208モル)を少量ずつ添加した。添加後、45℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却して、不揮発分25重量%のポリイミド前駆体溶液(P1-1)を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の重量平均分子量は84,000であった。なお、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC、装置は(株)日立製作所製)を用いて、標準ポリスチレン換算により求めた。また、得られたポリイミド前駆体を乾燥させたものを、KBr法により、赤外吸収スペクトル(日本電子(株)製、JIR-1

00型)を測定したところ、いずれも、 1600 cm^{-1} 付近にアミド基の $\text{C}=\text{O}$ 吸収と、 3300 cm^{-1} 付近に $\text{N}-\text{H}$ の吸収が確認された。

【0044】合成例2(光重合性不飽和化合物の合成) 攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロート及び冷却管を備えた1リットルフラスコに、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート210g(1.00モル)及びトルエン137.3gを仕込んだ後、 70°C に昇温し、 $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ を保ちながら、シクロヘキサジメタノール72g(0.50モル)及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート130g(1.00モル)を少量ずつ滴下した。滴下後、 70°C で約5時間反応を続けた後、室温に冷却して光重合性不飽和化合物(M-1)を得た。

【0045】合成例3(ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物の合成)

〈フェノールノボラック樹脂の合成〉フェノール190g、ホルマリン(37%水溶液)100g及びしょう酸0.4gを5リットルフラスコに仕込み、還流温度で約6時間反応させた。引続き、内部を $6.66\times 10^3\text{ Pa}$ 以下に減圧してから未反応のフェノール及び縮合水を除去した。得られた樹脂は、軟化点 84°C (環球法)、3~多核体/2核体比:82/18(GPCによるピーク面積比)であった。

【0046】〈ジヒドロベンゾオキサジン環の導入〉上記により合成したフェノールノボラック樹脂170g

(水酸基1.6モル相当)をアニリン140g(1.6モル)と混合し、 80°C で5時間攪拌して均一な混合溶液を調製した。別に、500mlフラスコ中に、ホルマリン259gを仕込み、 90°C まで加熱した後、ここへ前記で調製したフェノールノボラックとアニリンの混合溶液を30分間かけて少しずつ添加した。添加終了後、3*

*0分間還流温度に保ち、然る後に 100°C で2時間 $6.66\times 10^3\text{ Pa}$ 以下に減圧して縮合水を除去し、反応し得る水酸基の全てにジヒドロベンゾオキサジン環が導入された化合物(R-1)を合成した。過剰のアニリンやホルマリンは乾燥中に除かれ、この化合物の終了は、334gであった。これは、フェノールノボラック樹脂の水酸基のうち1.4モルが反応し、ジヒドロベンゾオキサジン環化したことを示している。

【0047】合成例4(ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物の合成)

攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロート及び冷却管を備えた1リットルフラスコに、ビスフェノールF 200g、メチルエチルケトン230gを仕込み、溶解後、ホルマリン143gを加えて攪拌した。次いで、溶液を 60°C に加熱し、アニリン82gを45分間かけて少量ずつ滴下した。滴下終了後、7時間還流下反応を続けた。その後、 100°C で1時間 $6.66\times 10^3\text{ Pa}$ 以下の減圧度で濃縮を行い、所望のジヒドロベンゾオキサジン環が導入された化合物(R-2)300gを得た。

【0048】実施例1~7、比較例1

攪拌機、冷却管及び温度計を備えたフラスコに、合成例1~4で得られたポリイミド前駆体溶液(P I-1)、光重合性不飽和化合物(M-1)、ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物(R-1、R-2)、光開始剤であるベンジルジメチルケタール(チバガイギー社製 I-651)及びビクトリアビュアブルー(染料)を表1に示す重量比で配合し、攪拌混合した後、フィルター濾過し、均一な感光性樹脂組成物溶液(P P I-1~P P I-7)を得た。

【0049】

【表1】

表 1 配 合

単位: 重量部

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
		P P I-1	P P I-2	P P I-3	P P I-4	P P I-5	P P I-6	P P I-4
ポリイミド前駆体溶液	P I-1	40	40	40	40	40	40	40
光重合性不飽和化合物	M-1	60	60	60	60	60	60	60
ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物	R-1	1	5	10	—	—	—	—
	R-2	—	—	—	1	5	10	—
光 開 始 剤	I-651	6	6	6	6	6	6	6
染 料	VPB	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

【0050】銅箔18 μm の銅張積層板(日立化成工業(株)製、MCL E-679)を、住友スリーエム社製スコッチブライトで研磨した後水洗し、 80°C で15分乾燥した。この試験基板に、アプリケーションを用いて上記感光性樹脂組成物溶液(P P I-1~P P I-4)を均一に塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、9

0°C で480秒間加熱し、約20 μm の塗膜を形成した。

【0051】このようにして得られた感光性樹脂組成物の層を形成した試験基板について、現像性、保存安定性、はんだ耐熱性及び耐PCT性を以下の方法で評価した。評価結果を表2及び表3に示す。

(1) 現像性

上記で得られた感光性樹脂組成物の層を形成した試験基板を、ヘプタン酸ジエタノールアミド 5重量%、炭酸ナトリウム 0.5重量%を含有するアルカリ水溶液を用いて、45℃で60秒間スプレー現像した。現像性は、30倍に拡大して残存する樹脂を目視で評価した。評価の基準は以下の通りである。

○：現像性の良好なもの（基板表面上に樹脂が全く残らないもの）

×：現像性の不良なもの（基板表面上に樹脂が少し残るもの） 10

(2) 保存安定性

上記で得られた感光性樹脂組成物を室温（23℃）で1週間保存した後、(1)と同じ方法で試験基板を作製し、現像性を評価した。評価の基準は以下の通りである。

○：保存安定性の良好なもの（基板表面上に樹脂が全く残らないもの）

×：保存安定性の不良なもの（基板表面上に樹脂が少しでも残るもの） 20

【0052】(3) はんだ耐熱性

前述の銅厚18μmの銅張積層板（日立化成工業(株)製、MCL E-679）を、住友スリーエム社製スコッチブライトで研磨した後水洗し、80℃で15分間乾燥した。この試験基板に、アプリケーションを用いて上記感光性樹脂組成物（PPI-1～PPI-4）を均一に塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、90℃で480秒間加熱し、約20μmの塗膜を形成した。次に、ネガマスクを感光性樹脂組成物の層の上から密着させ、オーク製作所製、HMW-680型露光機を使用し、500mJ/cm²の露光量で露光した。次いで、ネガマスクを剥離した後、現像液にポリオキシエチレン-p-クミルフェニルエーテル 2重量%、炭酸ナトリウム 0.5重量%を含有するアルカリ水溶液を用いて、45℃で60秒間スプレー現像した。現像後、80℃で10分間加熱乾燥し、東芝電材社製紫外線照射装置を用いて

3J/cm²の量で紫外線を再照射し、その後、さらに乾燥機中200℃で60分間加熱した（空気雰囲気中）。このようにして得られた試験基板表面に、ロジン系フラックスA-226（タムラ化研社製）を塗布し、260℃のはんだ浴に180秒間浸漬し、その後、25℃のトリクレンに20秒間浸漬してフラックスを除去した。このような操作を行った後、感光性樹脂組成物層の外観を評価した。評価基準は次のとおりである。

○：はんだ耐熱性が良好なもの（感光性樹脂組成物層にクラックや浮き、ハガレの発生が全く無いもの）

×：はんだ耐熱性が不良なもの（感光性樹脂組成物層にクラックや浮き、ハガレの発生するもの）

【0053】(4) 耐PCT性

前述の銅厚18μmの銅張積層板（日立化成工業(株)製、MCL E-679）を住友スリーエム社製スコッチブライトで研磨した後水洗し、80℃で15分間乾燥した。この試験基板に、アプリケーションを用いて上記感光性樹脂組成物溶液（PPI-1～PPI-9）を均一に塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、90℃で480秒間加熱し、約20μmの塗膜を形成した。次に、オーク製作所製、HMW-680型露光機を使用し、500mJ/cm²の露光量で露光した後、東芝電材社製紫外線照射装置を用いて3J/cm²の量で再照射した。その後、さらに乾燥機中所定温度で60分間加熱した（空気雰囲気中）。このようにして得られた試験基板を、平山製作所製PCT試験装置を用いて、121℃、2.013×10⁵Paの条件で300時間までPCT処理を行い、以下に示す方法で耐PCT性を評価した。耐PCT性は、所定時間PCT処理した後の密着性を基盤目試験で評価した。なお、基盤目試験は、カッタナイフで1mmで100個のます目ができるように基盤目状に傷をつけ、これをJIS規格（JIS K5400）に準じてセロテープで剥離し、100個のます目に対して、残存したます目の個数で表す方法である。

【0054】

【表2】

表 2 試験結果

		実施例1			実施例2			実施例3			実施例4		
感光性樹脂組成物		PPI-1			PPI-2			PPI-3			PPI-4		
現像性		○			○			○			○		
保存安定性		○			○			○			○		
はんだ耐熱性		○			○			○			○		
硬化温度(℃)		160	180	200	160	180	200	160	180	200	160	180	200
耐PCT性	0h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	24h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	100h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	200h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	300h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	400h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	500h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0055】

* * 【表3】

表 3 試験結果

		実施例5			実施例6			比較例1		
感光性樹脂組成物		PPI-5			PPI-6			PPI-4		
現像性		○			○			○		
保存安定性		○			○			○		
はんだ耐熱性		○			○			×		
硬化温度(℃)		160	180	200	160	180	200	160	180	200
耐PCT性	0h	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	24h	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	100h	100	100	100	100	100	100	0	100	100
	200h	100	100	100	100	100	100	—	0	0
	300h	100	100	100	100	100	100	—	—	—
	400h	100	100	100	100	100	100	—	—	—
	500h	100	100	100	100	100	100	—	—	—

【0056】

【発明の効果】請求項1記載の感光性樹脂組成物は、耐熱性、密着性及び耐湿性（耐PCT性）に優れ、各種保護膜、絶縁膜等、特にソルダーレジストに好適である。請求項2記載の感光性樹脂組成物は、請求項1記載の効果奏し、さらに耐湿性に優れる。請求項3記載の感光性樹脂組成物は、低温硬化性、耐熱性、密着性及び耐湿

性（耐PCT性）に優れる。請求項4記載の感光性樹脂組成物は、請求項3記載の効果奏し、さらに低温硬化性に優れる。請求項5記載の感光性樹脂組成物は、請求項3記載の効果奏し、さらに耐湿性（耐PCT性）に優れる。請求項6記載のソルダーレジストの製造法は、作業性及び感光特性に優れる。請求項7記載のソルダーレジストの製造法は、請求項6記載の効果奏し、さら

に、耐熱性、密着性、耐湿性（耐PCT性）及び電気特* *性等のソルダーレジストに必要な諸特性に優れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
G 0 3 F 7/004 5 0 1
7/30
H 0 5 K 3/28

F I
G 0 3 F 7/004 5 0 1
7/30
H 0 5 K 3/28 D

(72)発明者 西澤 ▲廣▼
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 相沢 輝樹
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内
(72)発明者 沼田 俊一
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内